

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02227244 A**(43) Date of publication of application: **10.09.90**

(51) Int. Cl.

B32B 5/14**B32B 5/02****D04H 1/42**(21) Application number: **01049234**(22) Date of filing: **01.03.89**(71) Applicant: **OSAKA GAS CO LTD**(72) Inventor: **KUTOKU HIROBUMI
KITANO KIMIO**(54) **MOLDING INSULATED MATERIAL**

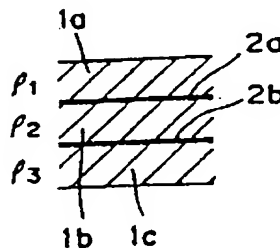
(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture an insulated material varying its bulk density continuously from the high temperature side to the low temperature side and providing the maximum heat conductivity at respective temperatures by making the bulk density of carbon fiber felts forming respective layers almost constant in the respective layers and reducing the bulk density by stages in the direction square to a bonding surface.

CONSTITUTION: A plurality of carbon fiber felts 1a, 1b and 1c are bonded by means of, for example, carbides or graphitized substances 2a, 2b. Bonding is carried out by coating or impregnating a section with resin, and then respective felts are pressurized, heated and integrated, and then calcined and carbonized or graphitized. Bulk density ρ_1 , ρ_2 and ρ_3 of a plurality of carbon fiber felts 1a, 1b and 1c is made smaller by stages in the direction square to the bonding surface. That is, a material of large bulk density is used on the high temperature side, while a material of small bulk density is used on the low temperature side, and in between the bulk density is arranged in a manner of getting smaller from the high temperature side to the lower temperature side by stages. The material, therefore, demonstrates

superior insulation properties in all the temperature fields in the low and high temperature areas. The bulk density is usually 0.01-0.5g/cm³.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

平2-227244

⑬ Int. Cl.⁵B 32 B 5/14
5/02
D 04 H 1/42

識別記号

B
E

庁内整理番号

7016-4F
7016-4F
7438-4L

⑭ 公開 平成2年(1990)9月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 成形断熱材

⑯ 特 願 平1-49234

⑰ 出 願 平1(1989)3月1日

⑱ 発 明 者 久 徳 博 文 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

⑲ 発 明 者 北 野 公 男 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

⑳ 出 願 人 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 畝田 充生

明 細 書

1. 発明の名称

成 形 断 熱 材

2. 特許請求の範囲

1. 複数層の炭素繊維製フェルトが、炭化物若しくは黒鉛化物で接合、又は黒鉛シートを介して、炭化物若しくは黒鉛化物で接合された成形断熱材であって、各層を形成する炭素繊維製フェルトの嵩密度が、各層内で略一定であって、かつ接合面と直角な方向に嵩密度が段階的に減少していることを特徴とする成形断熱材。

2. 接合面と平行な少なくとも1つの外表面に黒鉛シートを有する請求項1記載の成形断熱材。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高温熱処理時の断熱材や緩衝材等として好適な成形断熱材に関する。

〔従来の技術と発明が解決しようとする課題〕

近年、真空蒸着炉、半導体単結晶成長炉、セラミックス焼結炉やC/Cコンポジット焼成炉等による高温熱処理が重要視されている。この高温熱処理時には、断熱材に、耐熱性、断熱性、機械的強度及び耐久性に優れ、高温で物性劣化が生じないことが必要とされる。従って、炭素繊維を出発原料とする断熱材の有用性が高まっている。

上記の点に鑑み、炭素繊維フェルトに炭化可能な樹脂を含浸させ、含浸フェルトを積層圧縮しつつ所望の厚さと嵩密度をもつ成形物とし、次いで成形物を成形断熱材とする成形断熱材の製造方法が提案されている(特公昭50-85980号公報参照)。

しかしながら、この方法では、嵩密度の同じ複数の炭素繊維フェルトを積層するので、得られた成形断熱材の嵩密度が一定であり、断熱効率が十分でない。

炭素繊維製フェルト等を素材とする成形断熱材の断熱性は、一般に、断熱材の空隙部、すなわち熱伝導率の小さな空気層の割合及び繊維の方向性に依存する。

一方、高密度、温度と熱伝導率は、実験によると、第7図のような関係にあることがわかった。すなわち、中温度域で高密度の大きな断熱材と小さな断熱材の熱伝導率が逆転しているのである。従って、高密度が均一である従来の断熱材中の温度分布は、高密度が小さい場合は、第4図中a、大きい場合は第4図中bで示されるような曲線になる。それ故、高温側から低温側に向って連続的に高密度が変り、各温度で最も熱伝導率が小さい値を得るような断熱材を作製すれば、第4図中cで示されるように、断熱性能は最も優れ、低温側の外表面の温度は、前記第4図のa、bの場合よりも低くなり、理想的な断熱性を示す。

しかし、そのような断熱材を作製することは工業的に極めて困難である。

本発明の目的は、高密度の異なる断熱材を複数枚用いて、理想に近い性能を有する断熱材を作製することにある。

[発明の構成]

本発明は、外部の雰囲気温度に拘らず優れた断

下、例えば200～450℃程度の温度で加熱して表面に耐熱層を形成し、焼成時の熔融を防止する処理を言う。

炭化とは、フェノール樹脂等の炭素含有物質を、例えば450～1500℃程度の温度で焼成処理することを言う。黒鉛化とは、炭素含有物質を、例えば1500～3000℃程度の温度で焼成処理することを言い、結晶構造が黒鉛化していないときでも黒鉛化の概念に含める。

本明細書では炭素繊維とは炭化又は黒鉛化された繊維を言う。

本発明の成形断熱材を構成する炭素繊維製フェルトの炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、レーヨン等の高分子繊維を素材とする炭素繊維や、石油ピッチ、石炭ピッチ、液晶ピッチ等のピッチ系炭素繊維が挙げられ、少なくとも一種使用される。各繊維は、例えば繊維径5～30μm等適宜のものが使用できる。

炭素繊維製フェルトの厚みは、通常5～200mm程度で十分である。また積層数は、所望する成

熱性を確保するには、外部の雰囲気温度に応じて断熱材の最適な高密度が存在することに着目してなされたものである。すなわち、本発明は、複数層の炭素繊維製フェルトが、炭化物若しくは黒鉛化物で接合、又は黒鉛シートを介して、炭化物若しくは黒鉛化物で接合された成形断熱材であって、各層を形成する炭素繊維製フェルトの高密度が、各層内で略一定であって、かつ接合面と直角な方向に高密度が段階的に減少している成形断熱材により、上記課題を解決するものである。

また本発明は、接合面と平行な少なくとも1つの外表面に黒鉛シートを有する成形断熱材により、上記課題を解決するものである。

なお、本明細書における用語の定義は次の通りである。

不融化とは、ピッチ系繊維を、炭素存在下、例えば200～450℃程度の温度で加熱して表面に耐熱層を形成し、焼成時の熔融を防止する処理を言う。耐炭化処理とは、ピッチ系繊維以外のフェノール樹脂繊維等の炭素含有物質を、炭素存在

下、例えば200～450℃程度の温度で加熱して表面に耐熱層を形成し、焼成時の熔融を防止する処理を言う。

炭化とは、フェノール樹脂等の炭素含有物質を、例えば450～1500℃程度の温度で焼成処理することを言う。黒鉛化とは、炭素含有物質を、例えば1500～3000℃程度の温度で焼成処理することを言い、結晶構造が黒鉛化していないときでも黒鉛化の概念に含める。

本明細書では炭素繊維とは炭化又は黒鉛化された繊維を言う。

本発明の成形断熱材を構成する炭素繊維製フェルトの炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、レーヨン等の高分子繊維を素材とする炭素繊維や、石油ピッチ、石炭ピッチ、液晶ピッチ等のピッチ系炭素繊維が挙げられ、少なくとも一種使用される。各繊維は、例えば繊維径5～30μm等適宜のものが使用できる。

炭素繊維製フェルトの厚みは、通常5～200mm程度で十分である。また積層数は、所望する成

形断熱材の厚み等に応じて適宜使用できる。

複数の炭素繊維製フェルトは、炭化物又は黒鉛化物で積層一体化されている。従って、成形断熱材の機械的強度も大きい。接合剤としての炭化物又は黒鉛化物は、例えば、接合面に塗布した樹脂を焼成することにより得ることができる。樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、グアミン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、熱硬化性アクリル樹脂、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂が例示され、一種または二種以上混合して使用される。上記樹脂のうち特にフェノール樹脂が好ましい。

成形断熱材は、第3図(A)に示されるように、複数層の炭素繊維製フェルト(1a)(1b)(1c)が、炭化物又は黒鉛化物(2a)(2b)で接合されていてもよく、第3図(B)に示されるように、黒鉛シート(3)を介して、黒鉛シート(3)と、炭素繊維製フェルト(1a)(1b)(1c)とが黒鉛シート(3)両側の炭化物又は

黒鉛化物(2a)(2b)で接合されていてもよい。また第3図(C)に示されるように、複数層の炭素繊維製フェルト(1a)(1b)(1c)が、炭化物又は黒鉛化物(2b)(2b)で接合されていと共に、接合面と平行な少なくとも1つの外表面に黒鉛シート(3)が炭化物は黒鉛化物(2a)で接合されていてもよい。

なお、接合は、当該部に樹脂を塗布した後、各フェルトを加圧・加温して一体化した後、焼成して炭化又は黒鉛化したものでもよいし、各炭素繊維製フェルトに樹脂を含浸し、ウェットな状態で各フェルトを加圧・加温して一体化した後、焼成して形成された炭化物又は黒鉛化物であってもよい。後者の場合、積極的に接合剤としての樹脂の塗布は必要ではない。

そして、成形断熱材を構成する複数層の炭素繊維製フェルト(1a)(1b)(1c)の嵩密度 ρ_1 、 ρ_2 、 ρ_3 は、接合面と直角な方向に段階的に小さくなっている。すなわち、高温側では嵩密度の大きいものを使用し、低温側では嵩密度の小さいものを使用するようにし、その間は、段階的に高温側が

段階的に減少していると、高温域及び低温域での断熱性を確保することができる。すなわち、第1図に示すように、嵩密度 ρ が 0.18 g/cc の炭素繊維製フェルト(1a)で高温域における断熱性を、嵩密度 ρ が 0.10 g/cc の炭素繊維製フェルト(1b)で低温域における断熱性を確保できる。上記成形断熱材は、第2図中、実線で示されるように、嵩密度 ρ の異なる炭素繊維製フェルトが外部雰囲気温度 T で最も熱伝導率 λ が小さくなるように積層一体化している。なお、第2図中、破線で示される低嵩密度の炭素繊維製フェルトや一点破線で示される高嵩密度の炭素繊維製フェルトを単独で用いても高温域及び低温域での断熱性が十分でない。

上記構造の成形断熱材は、嵩密度の異なる複数の炭素繊維製フェルトに炭化又は黒鉛化可能な樹脂を含浸させて積層し、加圧加熱した後、焼成することにより得ることができる。すなわち、工程図である第5図に示されるように、嵩密度の大きな炭素繊維製フェルトAと、嵩密度の小さな炭素

ら低温側に向って、嵩密度が段階的に小さくなるように配置して使用する。

従って、該断熱材は、低温域及び高温域の全ての温度場において優れた断熱性を示す。複数の炭素繊維製フェルトの嵩密度は、使用する温度に応じて適宜設定することができるが、通常 $0.01 \sim 0.5\text{ g/cc}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.35\text{ g/cc}$ 程度の嵩密度の範囲内で変化している。嵩密度が 0.01 g/cc 未満であると低温域での断熱性が十分でないだけでなく、強度も小さい。また 0.5 g/cc を超えると高温域での断熱性が十分でない。また上記構成の成形断熱材は、嵩密度分布が一定の断熱体よりも断熱性に優れるので、全体として厚みを小さくすることができ経済的であると共に、成形断熱材の熱容量も小さくすることができる。

成形断熱材の形状は、用途に応じて選択され、平板状や、断面多角形、円筒状などであってもよく、断面中空状であってもよい。

なお、複数層の炭素繊維製フェルトの嵩密度が、

繊維製フェルトBとを用いる。嵩密度の大きな炭素繊維製フェルトAは、炭素繊維製フェルトに樹脂を含浸させ、圧縮して焼成することにより得てもよいが、この場合、嵩密度の大きな炭素繊維性フェルトの空隙率が低下する。従って、含浸樹脂を用いることなく、嵩密度の大きな炭素繊維製フェルトを次のようにして作製するのが好ましい。すなわち、不融性されたビッチ系繊維又は炭素繊維(以下、特に断わりのない限り炭素繊維と総称する)と、耐炭化処理をした又は耐炭化処理をしていないフェノール樹脂繊維(以下、フェノール樹脂繊維という)とを混紡し、機械的に接合圧縮した後、焼成することにより作製できる。

以下に、樹脂を含浸させることなく、嵩密度の大きな炭素繊維製フェルトを作製する方法を、具体的に説明する。

まず、炭素繊維とフェノール樹脂繊維とを混紡する。混紡割合は、通常、炭素繊維/フェノール樹脂繊維=5/95~95/5、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは25/75

～75/25質量%程度である。炭素繊維が5質量%未満であると、フェノール樹脂繊維と混合して紡績用カードで紡出するとき、混紡の均整度がばらつき、かつ炭素繊維が飛毛してしまう虞がある。また炭素繊維が95質量%を越えると高密度を高めることが困難である。上記範囲内で混紡割合を調整することにより、炭素繊維製フェルトの高密度を容易に制御できる。なお、炭素繊維単独で炭素繊維製フェルトを作製すると、剪断強度が小さいため、機械的接合圧縮工程で繊維の切断が生じ易く、繊維同士の絡み合いや高密度を高めるので困難である。

次いで、混紡繊維をシート状にした混紡ウェブを形成した後、混紡ウェブをニードルパンチ等で機械的に接合圧縮し、フェルトの高密度を大きくする。混紡ウェブは、従来慣用の方法、例えば紡績用カードを用いる方法等により作製できる。混紡繊維の方向は一方向に揃っていてもよく、方向性がなくてもよい。また上記機械的接合圧縮手段としては、混紡ウェブを縫合するステッチ法等で

黒鉛化することにより、第3図(A)のような高密度が厚み方向に異なる成形断熱材を得る。この場合、炭素繊維製フェルトの代りに、混紡によって得られた炭素繊維製フェルトのうち高密度の異なるフェルトを用いてもよく、また高高密度炭素繊維製フェルトと低高密度炭素繊維製フェルトのうちいずれか1層を用い、他方を複数枚用いてもよく、またそれぞれ複数枚ずつ組合せてもよい。

その他、第2の製造方法としては、次のような方法がある。第6図に示すように、炭素繊維製フェルトに前記樹脂溶液を含浸させた後、加熱しながら、加圧し、所望の高密度となるように圧縮し、高密度が略均一な成形体を得る。得られた成形体から高密度の異なる炭素繊維製フェルトを2つ以上、高密度が段階的に小さくなるように積層し、再度加熱しながら、加圧し、複数層のフェルトを一体化する。この際、接合するフェルト面には、炭化又は黒鉛化可能な炭素材質の接着剤が塗布される。

また断熱性能をより向上させるために、少なく

あってもよいが、ニードルパンチ法が好ましい。なお、混紡して接合圧縮すると、厚みを薄くしても機械的強度が著しく低下することがない。フェルトの圧縮度、高密度は、接合箇所の密度や接合回数等を調整することにより容易に制御することができる。

そして、圧縮されたフェルトを焼成することにより高密度炭素繊維製フェルトが得られる。

焼成工程での炭化及び黒鉛化は、通常、真空下又は不活性雰囲気中で行なわれる。なお、炭素繊維として不融化したピッチ系繊維を使用するとき、該ピッチ系繊維も炭化乃至黒鉛化される。

次に、第5図に基づき、上記方法によって得られた高密度炭素繊維製フェルトを用いて、本発明の高密度が段階的に異なる成形断熱材を製造する方法について述べる。

高高密度炭素繊維製フェルトA及び高密度が小さな炭素繊維製フェルトBに溶剤で希釈したフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させ、加熱しながら加圧し、一体成形する。この後、炭化又は

とも1つの接合面に、焼成により炭化又は黒鉛化する樹脂を塗布した黒鉛シートを配して積層、焼成し、第3図(B)に示されるような成形断熱材を作製してもよい。さらには、第3図(C)に示されるように、表面に黒鉛シートを貼着した後、焼成してもよい。

【発明の効果】

以上のように、本発明の成形断熱材によれば、複数層の炭素繊維製フェルトを炭化物又は黒鉛化物で接合し一体化しており、かつ高密度が一端から他端に向かって減少しているので、高温側に高高密度のフェルトを配し、低温側に低高密度のフェルトを配して使用することにより、高温側では熱伝導率の低い高高密度のフェルトの性能を、また低温側では熱伝導率の低い低高密度のフェルトの性能を享受でき、優れた断熱性を示す。

さらに、黒鉛シートを接合面と平行な外表面に配した場合は、断熱性能がより向上する。

【実施例】

以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細

に説明する。

実施例 1

高密度の大きな炭素繊維製フェルトを次のようにして作製した。すなわち、ビッチ系炭素繊維（単繊維直径13 μ 、軸ドナック製）50重量%と、耐炭化処理したフェノール樹脂繊維（商品名カイノール、日本カイノール社製）50重量%とを混紡した。次いで、混紡ウェブを形成し、ニードルパンチにより、高密度約0.13 g/cm³のフェルトを作製した。そして、不活性雰囲気中、温度950℃で焼成し炭化し、厚み約20 mm、高密度0.15 g/cm³の高密度の大きなシート状炭素繊維製フェルトAを作製した。

また高密度の小さな炭素繊維製フェルトとして、ビッチ系炭素繊維（単繊維直径13 μ 、軸ドナック製）を用い、上記と同様にニードルパンチし、厚み20 mm、高密度約0.05 g/cm³の高密度の小さなシート状炭素繊維製フェルトBを作製した。

高密度の大きな炭素繊維製フェルトAと高密度の小さな炭素繊維製フェルトBに、レゾール型フ

で昇温し、2000℃で3時間保持し、黒鉛化することにより、厚み約30 mmの成形断熱材を得た。そして、上記実施例1と同様にして成形断熱材の高密度分布を調べたところ、一方の炭素繊維製フェルトは高密度0.21 g/cm³、他方の炭素繊維製フェルトは高密度0.08 g/cm³であった。このようにして得られた成形断熱材は、高高密度側が高温側になるように配して使用することにより、優れた断熱性を発揮した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一例である成形断熱材を示す概略断面図、

第2図は第1図に示す成形断熱材における外部温度Tと熱伝導率 λ と断熱材の高密度 ρ との関係を示す模式図、

第3図(A)(B)(C)はそれぞれ本発明の成形断熱材の積層状態の一例を示す概略断面図、

第4図は成形断熱材の温度分布を示す概略図、

第5図は本発明の成形断熱材の製造方法の一例を示す工程図、

フェノール樹脂（30重量%メタノール溶液）を含浸率70重量%でそれぞれ含浸させた。次いで、上記各炭素繊維フェルトA、Bを積層し、プレス機で加圧した状態で、1時間かけて温度170℃に昇温し、同温度で2時間保つことにより、上記フェノール樹脂を硬化させた。そして、プレス機から積層成形体を取り出し、窒素ガス雰囲気中、1℃/分の速度で昇温し、温度1300℃で3時間保持することにより、焼成炭化して、厚み31 mmの目的とする層状で、かつ高密度の異なる成形断熱材を得た。この成形断熱材の厚み方向にスライスし、高密度分布を調べたところ、一方の炭素繊維製フェルトは高密度0.22 g/cm³、他方の炭素繊維製フェルトは高密度0.08 g/cm³の範囲であった。このようにして得られた成形断熱材は、高高密度側が高温側になるように配して使用することにより、優れた断熱性を発揮した。

実施例 2

実施例1の製造過程で得られた炭素繊維製フェルトA、Bの積層体を真空中で、3℃/分の速度

第6図は本発明の成形断熱材の製造方法の他の例を示す工程図、

第7図は外部雰囲気温度Tと熱伝導率 λ と断熱材の高密度 ρ との関係を示す模式図である。

(1a)(1b)(1c)…炭素繊維製フェルト、

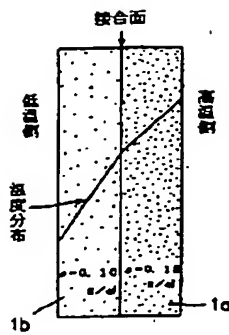
(2a)(2b)…炭化物又は黒鉛化物、

(3)…黒鉛シート

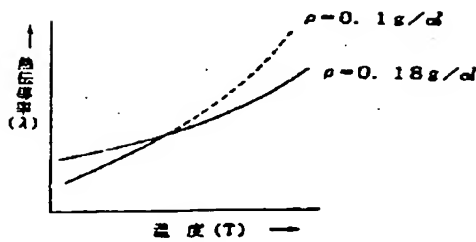
特許出願人 大 阪 瓦 斯 株 式 会 社

代 理 人 井 理 士 飯 田 充 生

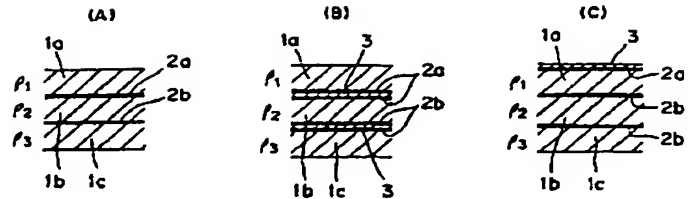
第 1 図



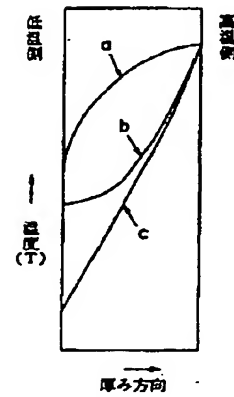
第 2 図



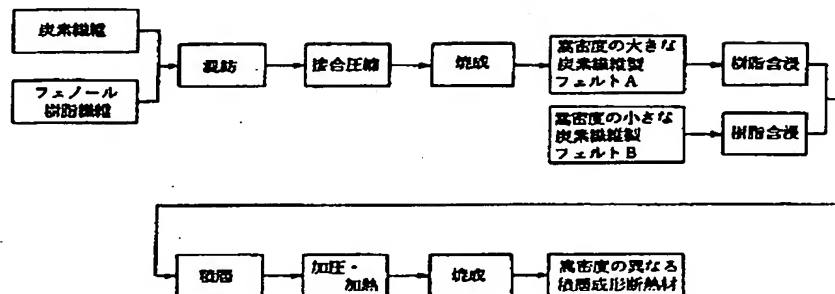
第 3 図



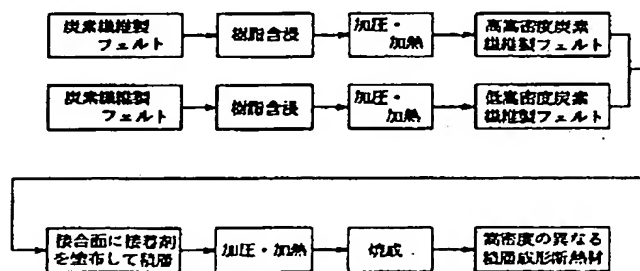
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

